

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-139884

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl. C04B 37/00  
C04B 35/80  
C04B 41/87

(21)Application number : 09-318910

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 04.11.1997

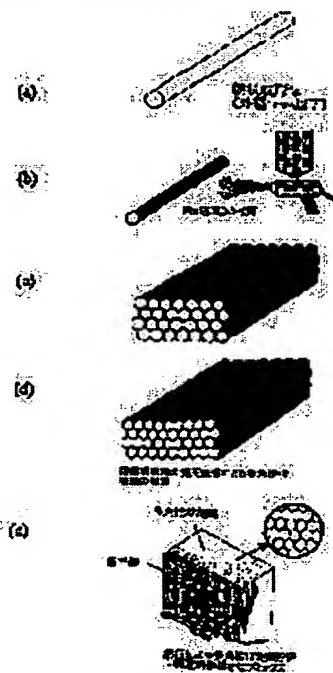
(72)Inventor : UENO KAZUO  
INOUE TAKAHIRO  
ISHIKAWA HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF STRUCTURE CONTROL TYPE COMPOSITE CERAMIC

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the composite ceramic increased in fracture resistance.

SOLUTION: The ceramic has plural cylindrical ceramic mother phases arranged in a uniaxial direction and an interphase connecting the cylindrical ceramic mother phases with each other and the interface phase has a function inducing fracture cracking. Plural linear ceramic compacts in which an interphase component is applied to an outer surface (linear ceramic powder compact having  $\leq 1$  mm outer diameter preferably) are arranged in the uniaxial direction and compacted molded and sintered.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3072367

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139884

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 37/00  
35/80  
41/87

C 0 4 B 37/00  
41/87  
35/80

Z  
Z  
L  
Z

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-318910

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年10月2日 社  
団法人日本セラミックス協会発行の「第10回秋季シンポ  
ジウム講演集」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 上野 和夫

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 井上 貴博

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 石川 博

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

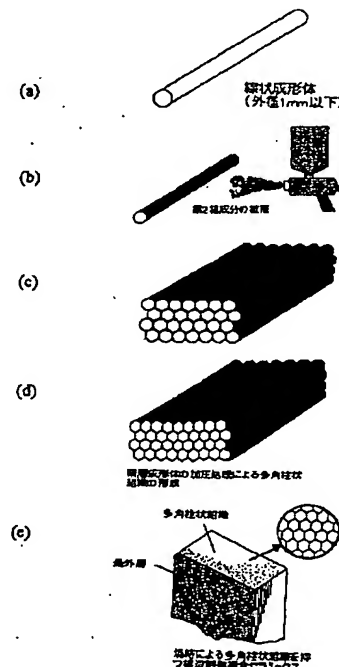
(74) 指定代理人 工業技術院大阪工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 構造制御型複合セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 破壊抵抗を増大させた複合セラミックスを提供する。

【解決手段】 一軸方向に配列した複数の柱状セラミックス母相と該柱状セラミックス母相相互間を結合する界面相を有し、界面相が破壊亀裂を誘導する作用を有する。外表面に界面相成分を被覆させた複数の線状セラミックス成形体（好ましくは、外径が1mm以下である線状セラミックス粉末成形体）を、一軸方向に配向させ、圧縮成型及び焼結させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外表面に界面相成分を被覆させた複数の線状セラミックス成形体を、一軸方向に配向させ、圧縮成型及び焼結させることにより、柱状組織を有する複合セラミックスを得ることを特徴とする複合セラミックスの製造方法。

【請求項 2】 線状セラミックス成形体の外径が 1 mm 以下である請求項 1 に記載の複合セラミックスの製造方法。

【請求項 3】 線状セラミックス成形体が線状セラミックス粉末成形体である請求項 1 又は 2 に記載の複合セラミックスの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の方法で得られる柱状組織を有する複合セラミックス。

【請求項 5】 一軸方向に配向した複数の柱状セラミックス母相と該柱状セラミックス母相相互間を結合する界面相を有し、界面相が破壊亀裂を誘導する作用を有することを特徴とする複合セラミックス。

【請求項 6】 最外層の少なくとも一部がセラミックス層により被覆されている請求項 4 又は 5 に記載の複合セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高性能の構造制御型複合セラミックス及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化ケイ素、炭化ケイ素等の構造用セラミックスは、耐熱性、耐酸化性、耐磨耗性等が優れていることから、各種の工業分野で利用されている。しかし、適用範囲の拡大や部材の製造費用の低減に繋がることから、セラミックスの強度、破壊靱性等の性能の向上は重要である。特に、破壊靱性が低く、微細な欠陥から容易に破壊される性質はセラミックスの幅広い応用を進める上での障害となっていた。従って、セラミックスの本来的な性質である脆性破壊特性を改良し、破壊抵抗の大きい特性を付与することが重要である。

【0003】 セラミックス材料の性能向上のために繊維や第 2 相粒子の分散が有効であることは知られている。例えば、炭化ケイ素繊維や炭素繊維等の耐熱性の無機繊維を複合させることにより、セラミックスの破壊抵抗が増大することが知られている。しかし、これらの繊維は高価格であり、また、これらをセラミックス母相と組み合わせるその有効性を発現させるためには極めて高度な技術を要する。

【0004】 特に、化学蒸着法（CVD 法）を応用した化学蒸着浸透法（CVI 法）は多大な時間と高い温度、更に腐食性の原料ガスを用いる必要があることから、設備、時間、運転費用等の点で実用的に極めて高くつき、このことも繊維複合セラミックスの普及を妨げていた原因の一つである。すなわち、現在の繊維複合セラミックス

の製造技術は、高価な原料を用いているため極めて製造費用が高い点及び製造に長時間を要する点で、その製造効率性は満足すべきとはいえない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高価な無機繊維を複合させることを必ずしも必要とすることなく、破壊抵抗を増大させた複合セラミックスを製造する方法を提供することを主な目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を解決するため種々研究を重ねた結果、セラミックスの内部組織を制御することにより、破壊抵抗が増大すること、即ち、セラミックスの組織内部に破壊亀裂を誘導する経路を配置・配向させることにより、母相を形成するセラミックス単体に比較して大幅に破壊抵抗が増大することを見出し、本発明に至った。

【0007】 本発明は、外表面に界面相成分を被覆させた複数の線状セラミックス（粉末）成形体（好ましくは、外径が 1 mm 以下である線状セラミックス（粉末）成形体）を、一軸方向に配向させ、圧縮成型及び焼結させることにより、柱状組織を有する複合セラミックスを得ることを特徴とする複合セラミックスの製造方法にある。

【0008】 本発明は、前記の方法で得られる柱状組織を有する複合セラミックス、一軸方向に配列した複数の柱状セラミックス母相と該柱状セラミックス母相相互間を結合する界面相を有し、界面相が破壊亀裂を誘導する作用を有することを特徴とする複合セラミックス及び最外層の少なくとも一部がセラミックス層により被覆されている前記の複合セラミックスにある。

【0009】 本発明は、近年におけるセラミックスの精密成形技術の進歩を基礎として完成されたものである。すなわち、精密成形技術によって成形された線状セラミックス成形体を利用し、その外表面に破壊亀裂を誘導する界面相を形成する成分を被覆させた界面相成分被覆線状セラミックス成形体を中間原料として使用することにより、柱状組織、即ち、複数の柱状セラミックス母相が破壊亀裂を誘導する界面相によって結合した内部組織を有する複合セラミックスを製造するものである。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】 複合セラミックス

本発明の複合セラミックスは、柱状組織、即ち、一軸方向に配向した複数の柱状セラミックス母相と該柱状セラミックス母相相互間を結合する界面相とからなる内部組織を有する。本発明は、ほとんどあらゆる種類のセラミックスに利用することができる。母相を構成するセラミックスとしては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の氧化物セラミックス、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の窒化物セラミックス、炭化ケイ素、炭化チタン等の炭化物セラミックス、ケイ化モリブデン



等のケイ化物セラミックスがある。

【0011】本発明の複合セラミックスにおいて、界面相は、破壊亀裂を誘導する作用を有する。界面相を構成する材料としては、母相を構成するセラミックスとの結合性が弱い材料を使用することができる。界面相を構成する材料としては、母相を構成するセラミックスの種類によって選択することができるが、一般的には炭素及び窒化ホウ素を、母相を構成するセラミックスが窒化ケイ素である場合にはジルコニアを使用することができる。

【0012】本発明の複合セラミックスは、亀裂を誘導する界面相を導入した柱状組織を有することに起因して、大きな破壊抵抗を示す。すなわち、本発明の複合セラミックスにおいては、セラミックスの破壊をもたらす亀裂が組織内部において進展する際に、セラミックス母相の亀裂が界面相において進行を停止し、強制的に偏向させられ、破壊が、亀裂先端の応力集中域に存在する弱い結合部である界面相において、優先的に進行する。

【0013】すなわち、亀裂の進行が停止した後に加付荷重が増大すると、停止した亀裂の進行方向とは異なる領域に亀裂の分岐等が発生する。その結果、本発明の複合セラミックスにおいては、破壊過程が複雑化するので、破壊のために消費されるエネルギーが多くなり、従来の単味のセラミックスで見られるような破壊主亀裂の高速進展による瞬時破壊が妨げられ、破壊抵抗が大幅に増大する。

【0014】界面相の厚さは20 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下、更に好ましくは5 $\mu$ m以下とすることが望ましい。界面相を厚くすることにより、破壊亀裂を誘導する作用を強めることができるが、厚くしすぎると、複合セラミックス全体として、弱結合成分が増大することになり、例えば、圧縮応力及びせん断応力に対して弱くなる傾向がある。界面相の厚さを薄くしすぎると、亀裂を誘導し、偏向する作用（亀裂の誘導・偏向作用）が低下する場合がある。

【0015】複合セラミックスの表面に界面相が露出している場合には、露出した界面相から低荷重でも破壊する場合がある。この場合、最外層を、セラミックス（例えば母相を形成するセラミックス）層で被覆することにより、低荷重で破壊するおそれを抑制することができる（図1（e））。

【0016】本発明の複合セラミックスは、界面相成分を被覆させた複数の線状セラミックス成形体（界面相成分被覆成形体）を、一軸方向に配向させ、圧縮成型及び焼結させることにより、製造することができる。

#### 【0017】線状セラミックス成形体

線状セラミックス成形体としては、線状の成形体であれば、特に限定はなく、目的に応じて各種のセラミックス成形体を使用することができる。線状セラミックス成形体としては、軸方向に対して垂直方向の断面が各種の形状（例えば、円状又は多角形状）をした線状セラミックス

ス成形体（即ち、円柱状又は多角柱状のセラミックス成形体）を使用することができる（図1（a））。

【0018】軸方向に対して垂直方向の断面の外径（最大径、例えば、直径）が小さい線状セラミックス成形体、例えば、外径が1mm以下、特に1～0.5mm程度の線状セラミックス成形体を使用することにより、破壊抵抗が大きい複合セラミックスを製造することができる。外径が1mmを超える線状セラミックス成形体を使用すると、得られる複合セラミックスにおいて、柱状セラミックス母相に対する界面相の密度が低くなり、亀裂の誘導・偏向作用が弱くなる傾向がある。

【0019】外径が1mm以下の線状セラミックス成形体を使用することにより、界面相の密度が高く、亀裂の誘導・偏向作用が強い複合セラミックスを製造することができる。外径が0.5mm以下の線状セラミックス成形体は、直線状に成形することが困難であるが、これを使用することにより、亀裂の誘導・偏向作用が更に強い複合セラミックスを製造することができる。

【0020】線状セラミックス成形体は、各種の成形技術、例えば、公知の押出成形技術によって製造することができる。例えば、母相を形成するセラミックス粉末に、必要に応じて、有機系の成形樹脂（例えば、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂）及び可塑化溶剤（例えば、ポリエチレングリコール、ジブチルフタレート、パラフィンワックス類）を配合して、公知の製造装置により、押出成形することにより、線状セラミックス粉末成形体を製造することができる。近年の技術進歩により、押出成形技術によれば、例えば、軸方向に対して垂直方向の断面の外径が1mm以下、場合により0.5mm以下である線状セラミックス粉末成形体を連続的に製造することができる。

【0021】セラミックス粉末としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の氧化物セラミックス、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の窒化物セラミックス、炭化ケイ素、炭化チタン等の炭化物セラミックス、ケイ化モリブデン等のケイ化物セラミックス等の粉末を単独で又は複合粉末として使用することができる。バインダー及び可塑化溶剤としては、セラミックス粉末の種類、形状及び大きさ、製造装置のタイプ等に応じて、最適なものを使用することができる。

#### 【0022】界面相成分被覆成形体

線状セラミックス成形体の外表面を、線状セラミックス成形体相互間の接合度を低下させる界面相（第2相）成分で薄く被覆する（図1（b））。界面相成分が、線状セラミックス成形体相互間、即ち、柱状セラミックス母相相互間の結合を弱くすることにより、亀裂を誘導し、偏向させることができる。

【0023】界面相成分として、線状セラミックス成形体を構成するセラミックス成分に近い組成の材料を使用すると、複合セラミックスの製造過程に、線状セラミ

ックス成形体（柱状セラミックス母相）との間に化学的な結合を生じて、柱状セラミックス母相相互間の結合を強くしてしまう場合がある。界面相成分として、線状セラミックス成形体を構成する母相セラミックスと化学的に結合しにくいものを使用することにより、セラミックス母相間の結合を弱くすることができる。界面相成分としては、一般的には炭素、窒化ホウ素、モナザイト等の複酸化物等を使用することができる。特に母相として窒化ケイ素を使用する場合には界面相成分としてジルコニアを使用することができる。

【0024】線状セラミックス成形体の外表面に界面相成分を $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の厚さに被覆することにより、亀裂の誘導・偏向作用が大きい複合セラミックスを製造することができる。界面相成分は、種々の方法で被覆させることができる。例えば、圧縮空気を利用したスプレー法により線状セラミックス成形体上に界面相成分を噴霧することにより、簡便に、また、安価に界面相成分を被覆させることができる。スプレー法によれば、界面相成分を $10\mu\text{m}$ 又はそれ以下の厚さに被覆させることができる。

#### 【0025】加圧成形及び焼結

界面相成分被覆成形体を、一軸方向に配向させて集積し（図1（c））、この状態で加圧成型することにより、線状セラミックス成形体を変形させ、成形体相互間に間隙が存在する場合には、間隙を消滅させ、多角柱状組織を成形させることができる（図1（d））。加圧成型は、ラバープレス等と称される静水圧加圧成型法（CIP法）又は金型を用いた一軸加圧法によって実施することができる。

【0026】加圧成型の後、加熱して、線状セラミックス成形体を焼結させることにより、柱状組織を有する構造制御型の複合セラミックスを得ることができる（図1（e））。具体的な焼結条件は、セラミックス材料及び界面相成分の種類等に応じて、異なっており、特に限定されるものではない。通常は、例えば、 $1000\sim 2500^{\circ}\text{C}$ 、特に $1500\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱することにより、線状セラミックス成形体を焼結させることができる。

【0027】ホットプレス法によれば、集積した界面相成分被覆成形体を加圧成型すると同時に焼結させることができる。ホットプレス法によれば、図1（c）の状態から直接最終構造である図1（e）の状態まで製造することができる。ホットプレス法により、金型内に集積した界面相成分被覆成形体を、一軸加圧する場合には、複合セラミックス中の柱状組織は、圧縮方向に少し変形した構造となるが、破壊抵抗を増大させる作用に関しては問題はない。

【0028】本発明の製造方法においては、線状セラミックス成形体表面を被覆する界面相成分が、加圧成型及び焼結の過程で形成される複合セラミックスの柱状組織

において柱状セラミックス母相の界面相として、一軸方向に配置された形で残留する。

【0029】適度な可塑性を有する線状セラミックス成形体は、加圧成型により、容易に変形する。適度な可塑性を有する線状セラミックス成形体を使用することにより、線状セラミックス成形体相互間に間隙が存在する場合でも、所望の（多角）柱状のセラミックス母相を有する内部組織を容易に形成させることができ、柱状セラミックス母相間に間隙が存在しない複合セラミックスを製造することができる。

【0030】例えば、線状セラミックス粉末成形体の可塑性は、原料セラミックス粉末に有機系熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレン、ポリスチレン、パラフィン）を配合することにより、調節することができる。静水圧加圧成型法により加圧成型する場合には、界面相成分被覆成形体中に水又は有機溶剤（例えば、エチルアルコール）を適量残留させた状態で加圧成型することにより、組成変形を利用して目的とする組織構造を実現することができる。

#### 20 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、母相セラミックス単味に比較して破壊抵抗が大幅に増大した複合セラミックスを提供することができる。本発明によれば、内部組織を制御することにより、破壊抵抗を増大させた構造制御型複合セラミックスを効率的に製造すること、即ち、高性能の複合セラミックスをより経済的に製造することができる。本発明の複合セラミックスは、強度や破壊靱性が優れているので、エンジン、機械、耐食構造物、切削工具、半導体パッケージ材料等への応用が広がるものと期待される。

#### 30 【0032】

##### 【実施例】実施例1

【複合セラミックスの製造】窒化ケイ素粉末92重量部に対して、焼結助剤として酸化イットリウム粉末5重量部、酸化アルミニウム粉末3重量部を添加混合した複合粉末を原料として、セルロース系成形樹脂を用いて、押出成形により、線状窒化ケイ素粉末成形体（外径 $0.5\text{mm}$ 、長さ $40\text{mm}$ ）を製造した。この線状成形体の表面を、スプレー法により黒鉛粉末で厚さ約 $1\mu\text{m}$ に被覆した。この黒鉛被覆成形体を、所定量一軸方向に配向させて、黒鉛型内に設置し、ホットプレス法により、 $1800^{\circ}\text{C}$ で1時間、圧力 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で加圧成型及び焼結させた。

【0033】各黒鉛被覆成形体に加圧焼結過程において変形され、成形体間の間隙が埋まることにより、一軸方向に配向した多角柱状組織を有する構造制御型複合セラミックスが得られた。得られた複合セラミックスの（線状セラミックス成形体を配向させた方向に直交する）断面の電子顕微鏡写真を図2に示す。黒鉛による界面相は約 $2\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0034】〔複合セラミックスの評価〕得られた複合セラミックスの曲げ破壊における荷重-荷重点変位の関係曲線を図3に示す。この測定に際しては、ダイヤモンド刃を用いて曲げ試験片（試料）の中央部に切り欠けを導入しており、この切り欠け先端部から破壊が進展する。破壊試験後の試料の側面における破壊亀裂進展の様子を図4に示す。明らかに切り欠け先端からの亀裂の進展は角柱状組織の界面に存在する炭素相で停止されており、破壊は横方向へ進行している。

【0035】図3に示すように荷重-荷重点変位曲線は最大荷重に達して破壊が進行を始めても荷重はある値で停止している。これが炭素界面相による亀裂進展の停止作用に相当する。図3において荷重-荷重点変位曲線と横軸で囲まれた面積が破壊仕事に相当する。この面積から算出された破壊エネルギーは $3400 \text{ J/m}^2$ であった。これは母相セラミックスである窒化ケイ素セラミックスの通常の破壊エネルギー $20 \sim 50 \text{ J/m}^2$ と比較すると100倍以上向上している。このことは、多角柱状組織を有する本実施例の複合セラミックスは、構造制御によって、破壊抵抗が100倍以上向上したことを示しており、本発明の有効性を明示している。

【0036】本実施例の複合セラミックスの亀裂を導入しない平滑材における曲げ荷重強度は $850 \text{ MPa}$ であり、通常の窒化ケイ素セラミックスの曲げ荷重強度と同等であった。これは曲げ荷重強度が測定される外層自体は多角柱状窒化ケイ素母相より覆われており、通常の窒化ケイ素セラミックスと同等の強度になるためである。

## 【0037】実施例2

原料として窒化ケイ素粉末に代えて酸化アルミニウム粉末を使用し、界面相成分として黒鉛に代えて窒化ホウ素を使用し、ホットプレス法に代えて $3000 \text{ kgf/cm}^2$ の静水圧加圧により、加圧成型した後、真空中 $1650^\circ\text{C}$ で1時間の条件で焼結させた他は、実施例1と同様にして構造制御型複合セラミックスを製造した。

【0038】実施例1と同様に、切り欠けを導入した試験片による曲げ破壊試験を行ったところ、同様な非脆性破壊特性を示し、その破壊エネルギーは $2200 \text{ J/m}^2$ であった。これは通常のアルミナセラミックス単味の破壊エネルギー値である $10 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ と比較すると約100倍以上の破壊抵抗の増大を示した。平滑材による曲げ強度は $620 \text{ MPa}$ であり、アルミナセラミックス単味のそれと同等であった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法における各プロセスにおけるセラミックスの形態を示す概略図。

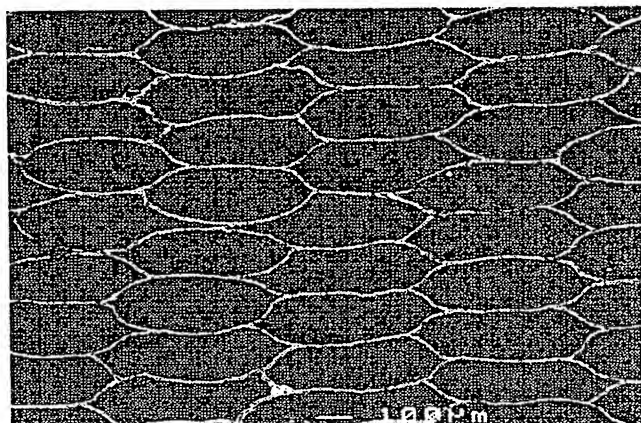
【図2】 本発明の複合セラミックスの多角柱状組織（結晶構造）を示す電子顕微鏡写真。

【図3】 本発明の実施例の複合セラミックスが曲げ強度試験において示した荷重-荷重点変位の関係曲線を示すグラフ。

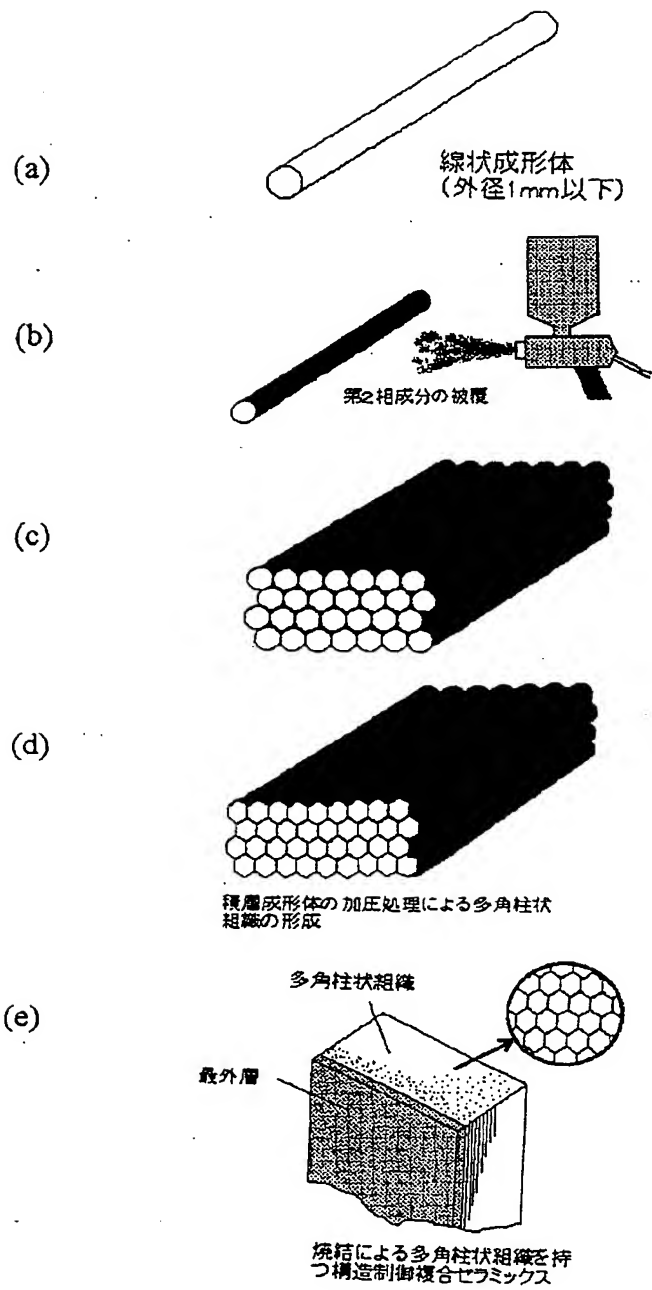
【図4】 本発明の実施例の複合セラミックスの曲げ破壊試験後の破壊状況（結晶構造）を示す光学顕微鏡写真。

【図2】

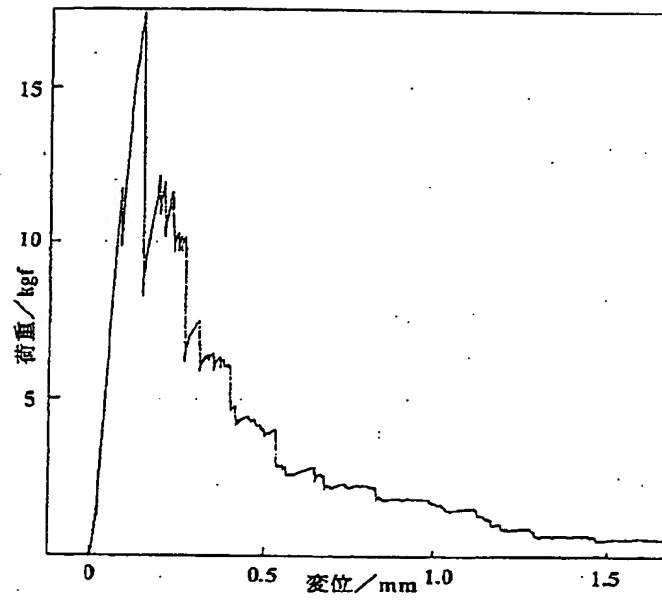
図面代用写真



【図1】



【図 3】



【図 4】

図面代用写真



切り欠け導入位置 (破断開始点)

